

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-063450
 (43) Date of publication of application : 29.02.2000

(51) Int.Cl.

C08F290/06
 C08F 2/50
 C08F220/26
 G11B 7/24
 // C09D133/14

(21) Application number : 10-231493

(71) Applicant : JSR CORP
 NIPPON TOKUSHU COATING KK

(22) Date of filing : 18.08.1998

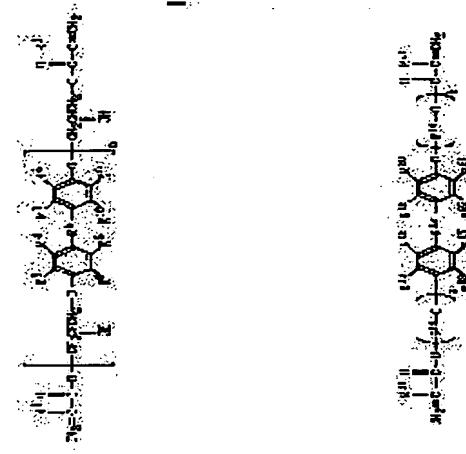
(72) Inventor : TAKAHASHI TOSHIHIKO
 TAKASE HIDEAKI
 UKAJI TAKASHI

(54) PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, ITS CURED PRODUCT, AND INFORMATION RECORDING DISK

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent resin which exhibits high transmittance of a laser beam, has good adherence to a recording layer, and has a function to reduce the deformation of a disk by shrinkage by compounding specific two kinds of (meth)acrylate compounds, an organic compound containing nitrogen and a polymerizable vinyl group, and a photopolymerization initiator.

SOLUTION: A photocurable resin composition is obtained by blending 10–60 pts.wt., preferably 10–45 pts.wt. of a (meth)acrylate compound represented by formula I with 5–80 pts.wt., preferably 10–80 pts.wt. of a (meth)acrylate compound represented by formula II, in the formulas I and II, (n) is an integer of 1–6; R' and R'' are each H or methyl; R2 and R12 are each single binding, O, S, SO2 and a divalent organic group; R3–10 and R15–22 are each H, halogen a 1–6C alkyl and phenyl; R13–14 are each a 1–6C alkylene; (a) and (b) are each an integer of 1–8), 5–50 pts.wt., preferably 5–49.5 pts.wt. of an organic compound having at least one nitrogen atom in one molecule and containing at least one polymerizable vinyl group, and 0.1–15 pts.wt., preferably 0.5–15 pts.wt., of a photopolymerizable initiator, so that the sum of the components blended is 100 pts.wt.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63450

(P2000-63450A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.
C 0 8 F 290/06
2/50
220/26
G 1 1 B 7/24
// C 0 9 D 133/14

識別記号

5 3 4

F I
C 0 8 F 290/06
2/50
220/26
G 1 1 B 7/24
C 0 9 D 133/14

テマコード(参考)
4 J 0 1 1
4 J 0 2 7
4 J 0 3 8
5 3 4 D 4 J 1 0 0
5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-231493

(22) 出願日 平成10年8月18日 (1998.8.18)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592109732

日本特殊コーティング株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 高橋 俊彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74) 代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、その硬化物、および情報記録ディスク

(57) 【要約】

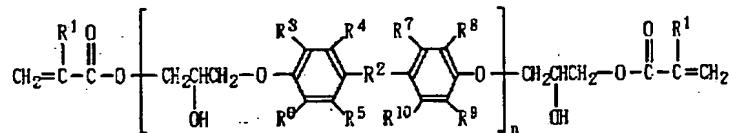
【課題】 情報記録ディスクの光透過保護膜形成に適した光硬化型樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 式(1)の(メタ)アクリレート化合物、(B)式(2)の(メタ)アクリレート化合物、(C)窒素含有ビニル性化合物および(D)光重合開始剤を含有し、(A)成分、(B)成分、(C)成分

および(D)成分の合計を100重量部としたとき

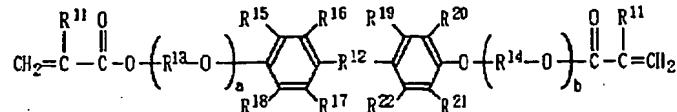
(A)成分が10~60重量部、(B)成分が5~80重量部、(C)成分が5~50重量部、(D)成分が0.1~15重量部であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【化1】



(1)

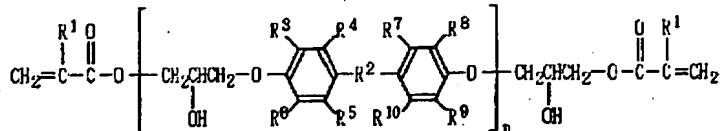
【化2】



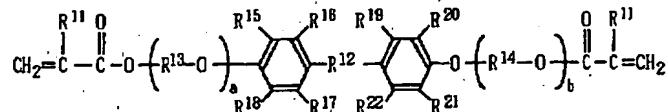
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示される(メタ)アクリレート化合物、



(式中、nは1~6を示し、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は単結合、酸素原子、イオウ原子、-SO₂-または2価の有機基を示し、R³~R¹⁰は同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6



(式中、aおよびbは1~8の整数を示し、R¹¹は水素原子またはメチル基を示し、R¹²は単結合、酸素原子、イオウ原子、-SO₂-または2価の有機基を示し、R¹⁵~R²²は同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を示し、R¹³およびR¹⁴は炭素数1~6のアルキレン基を示す)

(C) 分子中に少なくとも1個の窒素原子を有し、重合性ビニル基を1個以上含む有機化合物、

(D) 光重合開始剤を含有し、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計を100重量部としたとき(A)成分が10~60重量部、(B)成分が5~80重量部、(C)成分が5~50重量部、

(D)成分が0.1~1.5重量部であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 式(1)におけるR²および式(2)におけるR¹²がメチレン基またはイソプロピリデン基である請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 記録および/または再生するのに用いられる光が光透過保護膜を通して記録層に照射される方式の光ディスクにおける、該光透過保護膜を形成するためのものである請求項1または請求項2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1または請求項2記載の光硬化性樹脂組成物に光を照射してなる硬化物。

【請求項5】 光透過保護膜として請求項1または請求項2記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物を有する情報記録ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光硬化性樹脂組成物に関し、特に情報記録ディスク製造用の光硬化性樹脂

タ) アクリレート化合物、

【化1】

のアルキル基またはフェニル基を示す)

(B) 下記一般式(2)で示される(メタ)アクリレート化合物、

【化2】

組成物に関する。

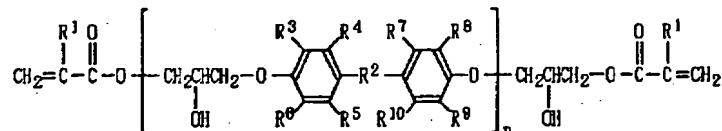
【0002】

【従来の技術】 近年、コンピューター装置技術、コンピューターソフトウェア技術、通信技術等をはじめとする情報技術の発展により、より多くの情報を高速に伝達することが可能となってきている。これに伴いより多くの情報を高密度に記録することができる記録媒体が望まれ開発が進められつつある。このような高密度記録媒体としてDVD(デジタルバーサタイルディスク)が開発されている。DVDは記録層の深さを従来のCD(コンパクトディスク)の半分にすることでディスクの傾きによる読み取り誤差を低減しCDの場合よりも高密度の記録が可能となった。最近、DVDの場合よりもさらに記録層の深さを浅くしてDVDよりもさらに記録密度が高い超高密度の記録を達成しようという試みがなされている。CDやDVDではポリカーボネートのような透明な基材を通してレーザー光を照射することで記録層の情報を読み取っているが、前記の超高密度の記録を達成するためにレーザー光が通過する透明基材の厚さを0.1mm程度にする必要がある。しかし、CDやDVDで行われているようにポリカーボネートを射出成形して透明基材を作製する方法では基材内部に光学的にゆがみが生じ複屈折し易くなるため好ましくない。このような困難を回避するため光硬化性樹脂をレーザー光を通過する透明基材として用いる試みがなされている。すなわち、ディスク状の支持体の上に設けた記録層の上に液状の光硬化性樹脂を塗布した後、該光硬化性樹脂に紫外線や可視光線などを照射して硬化させることにより該光硬化性樹脂の硬化物をレーザー光を通過する透明基材として用いる。光硬化性樹脂として従来CDの保護コート材として用いられている光硬化性樹脂を用いた場合には、粘度が低いために塗布膜厚が薄くなり所望の0.1mmの膜厚

にすることが困難である。さらに、硬化の際の体積収縮によりディスクが反ってしまうという不都合が生じるという問題点がある。

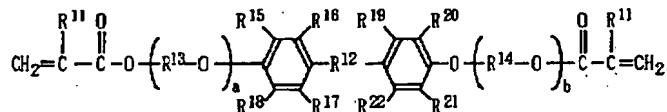
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、超高密度記録ディスクに用いられる記録読み出し用レーザー光を透過する透明樹脂を形成するのに有用な光硬化性樹脂組成物であって、レーザー光の透過率が高く、記録層と良好な密着性を有する透明樹脂の形成が可能でさらに製造の際に光硬化性樹脂組成物の収縮によるディスク変形が極めて小さい光硬化性樹脂組成物



(1)

【0007】(式中、nは1~6を示し、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は単結合、酸素原子、イオウ原子、-SO₂-または2価の有機基を示し、R³~R¹⁰は同一または異なって水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を示す)



(2)

【0009】(式中、aおよびbは1~8の整数を示し、R¹¹は水素原子またはメチル基を示し、R¹²は単結合、酸素原子、イオウ原子、-SO₂-または2価の有機基を示し、R¹⁵~R²²は同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を示し、R¹³およびR¹⁴は炭素数1~6のアルキレン基を示す)

(C) 分子中に少なくとも1個の窒素原子を有し、重合性ビニル基を1個以上含む有機化合物、
(D) 光重合開始剤を含有し、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計を100重量部としたとき(A)成分が10~60重量部、(B)成分が5~80重量部、(C)成分が5~50重量部、(D)成分が0、1~15重量部であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記の光硬化性樹脂組成物に光を照射してなる硬化物を提供するものである。

【0011】さらにまた、本発明は、光透過保護膜として上記の光硬化性樹脂組成物の硬化物を有する情報記録ディスクを提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】成分(A)の(メタ)アクリレ

を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、特定の成分を特定の割合で配合することによって上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成了。

【0005】すなわち、本発明は、

(A) 下記一般式(1)で示される(メタ)アクリレート化合物、

【0006】

【化3】

(B) 下記一般式(2)で示される(メタ)アクリレート化合物、

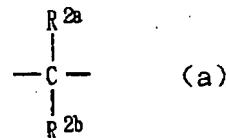
【0008】

【化4】

ト化合物を示す一般式(1)中、R²は、単結合、酸素原子、イオン原子、-SO₂-または2価の有機基を示すが、このうち2価の有機基としては、炭素数1~18の炭化水素基が挙げられ、より具体的には次式(a)

【0013】

【化5】

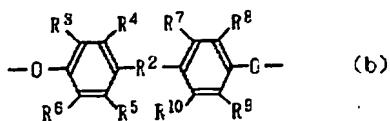


【0014】(式中、R^{2a}およびR^{2b}はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を示すか、R^{2a}とR^{2b}が隣接する炭素原子と一緒にになって炭素数5~12の環状炭化水素基を形成する)で表される基が好ましく、炭素数1~3のアルキレン基がより好ましく、メチレン基(-CH₂-)またはイソプロピリデン基(-C(CH₃)₂-)が特に好ましい。

【0015】このうち、下記式(b)

【0016】

【化6】



【0017】で示される部分が、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、4, 4' -オキシビスフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、などの化合物に存在する2個のフェノール性水酸基から水素が脱離した2価の残基である構造が好ましい。 R^{12} は R^2 と同様に、炭素数1~3のアルキレン基がより好ましく、メチレン基またはイソプロピリデン基であることが特に好ましい。

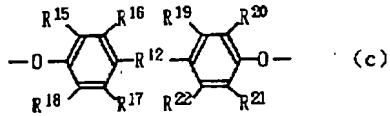
【0018】前記一般式(1)において、 R^1 が水素原子であるアクリレート化合物が硬化速度が大きいため好ましい。また、nが大きくなると粘度が高くなるとともに着色してくるためnは1~6、特に1~3が好ましい。

【0019】成分(B)の(メタ)アクリレート化合物としては、前記一般式(2)中、 R^{12} は前記 R^2 と同様のものが好ましい。このうち、成分(B)中の下記式

(c)

【0020】

【化7】



【0021】で示される部分が、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、4, 4' -オキシビスフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニ

ル)ブタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、などの化合物に存在する2個のフェノール性水酸基から水素が脱離した2価の残基である構造が好ましい。 R^{12} は R^2 と同様に、炭素数1~3のアルキレン基がより好ましく、メチレン基またはイソプロピリデン基であることが特に好ましい。

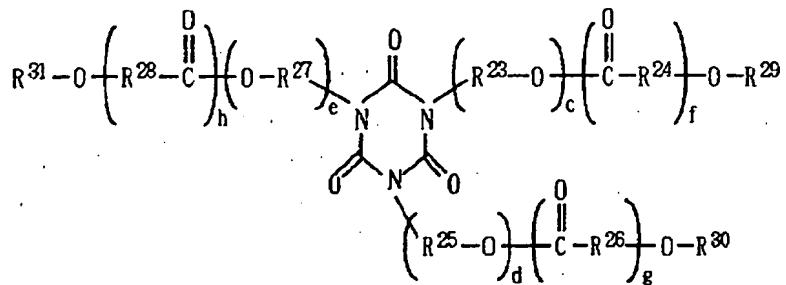
【0022】該(メタ)アクリレート化合物としては、市販品として、ビスコート#700(大阪有機化学工業(株)製)、アロニックスM-208、アロニックスM-210、アロニックスM-211B、(以上、東亜合成(株)製)、ライトエステルBP-2EM、ライトエステルBR-MA、ライトアクリレートBP-4EA、ライトアクリレートBP-2PA、ライトアクリレートBP-4PA、(以上、共栄社化学(株)製)、ニューフロンティアBPE-4、ニューフロンティアBPE-10、ニューフロンティアBPP-4、ニューフロンティアBR-42M、(以上、第一工業製薬(株)製)、KAYARAD R-551、KAYARAD R-712(以上、日本化薬(株)製)、NKエステルA-BPE-4、NKエステルBPE-100、NKエステルBPE-200、NKエステルBPE-500、NKエステルBPE-1300、(以上、新中村化学工業(株)製)、SR-348、SR-349、(以上、サートマー社製)等が挙げられる。

【0023】成分(C)の分子中に少なくとも1個、好ましくは1~3個の窒素原子を有し、重合性ビニル基を1個以上、好ましくは1~3個含む有機化合物としてはN-ビニル化合物、(メタ)アクリル基含有イソシアヌル酸誘導体、アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸アミド類等が挙げられる。

【0024】N-ビニル化合物の例としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、等が挙げられる。(メタ)アクリル基含有イソシアヌル酸誘導体の例としては、下記一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

【0025】

【化8】



(3)

【0026】(式中、c、dおよびeは0~8の整数を示し、f、gおよびhは0または1を示し、R²³~R²⁸はC₁~C₆のアルキレン基を示し、R²⁹、R³⁰およびR³¹は水素原子または(メタ)アクリロイル基を示し、R²⁹、R³⁰、R³¹のうち少なくともひとつは(メタ)アクリロイル基を示す)

【0027】アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノプロピル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレートが挙げられる。(メタ)アクリル酸アミドの例としては、アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソブロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等が挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸アミドのうち特に、アクリロイルモルホリンが好ましい。

【0028】成分(D)の光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、3-メチルアセトフェノン、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4、4'-ジメトキシベンゾフェノン、4、4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイソプロピルエーテル、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルブロバン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルブロバン-1-オン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルブロバン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-ブロビル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-ブロバン-1-オン、2、4、6-トリメチルベンゾイルフェニルfosフィネー

ト、2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフオ
スフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ
-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オ
ン、ビス(2、6-ジメトキシベンゾイル)-2、4、
4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド、メチルベ
ンゾイルホルメート、チオキサントン、ジエチルチオキ
サントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロ
ロチオキサントン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチ
ル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパ
ノン]等が挙げられる。

【0029】これらの市販品としては、IRUGACURE184、261、369、500、651、907、CGI-403、819、1700、1800、1850（以上、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、Lucirin TPO、TPO-L（以上、BASF社製）、Darocur 953、1116、1173、1664、2273、2959、ZL1-3331（以上、チバガイギースペシャルティケミカルズ（株）製）、ユベクリルP36（UCB社製）、VICURE55（アクゾ社製）、ESACURE KIP100F、KIP150（LAMBERTI社製）、KAYAKURE ITX、QTX、DETX、BMS（以上、日本化薬（株）製）等を挙げることができる。これらの光重合開始剤のうち特に、IRUGACURE184、369、651、907、Darocur 1173、CGI-1700、1800、1850、LucirinTPO、LR8728、LR8893、ESACURE KIP100F、KIP150が好ましい。これらは、単独で用いてもまたは二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0030】(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分の比率は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分の合計を100重量部としたとき(A)成分が10~60重量部、(B)成分が5~80重量部、(C)成分が5~50重量部、(D)成分が0.1~15重量部であり、好ましくは(A)成分と(B)成分の和が50~90重量部で、(A)成分が10~45重量部、(B)成分が10~80重量部、(C)成分が5~49.5重量部、(D)成分が0.5~15重量部である。

【0031】(A) 成分が10重量部未満では硬化の際の体積収縮によりディスクが反ったり、硬化物の表面硬度が低いため傷付き易いという問題を生じる。(A) 成分が60重量部を超えると樹脂組成物の粘度が高くなるため取り扱い難く硬化物の厚みを所望の値に制御できなくなるという問題が生じる。また、(A) 成分と(B) 成分の和が50重量部未満では硬化の際の体積収縮によりディスクが反りやすくなる問題が生じ、90重量部を超えると硬化物の表面硬度と膜厚を制御するのに適度な樹脂組成物の粘度を得ることの両立が困難となる。

(C) 成分が5重量部未満では基材との密着性が低下し、50重量部を超えるとディスクの耐湿性が低下する。(D) 成分が0.1重量部未満では硬化速度が遅いためディスクの生産性が低下し、15重量部を超えると硬化後も未反応の(D) 成分が多く残るために樹脂組成物の耐久性が低下する。

【0032】本発明の組成物には、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分の他に必要に応じて、(E) 成分として(A)、(B) 成分、および(C) 成分以外の以外のラジカル重合性化合物を(A)～(D) 成分100重量部に対して0～30重量部含むことができる。このような化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステレン、ジビニルベンゼン、不飽和ポリエスル、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、成分(A)以外のエポキシ(メタ)アクリレート、成分(B)、(C)以外の(メタ)アクリレートモノマー等が挙げられる。

【0033】成分(B)、(C)以外の(メタ)アクリレートモノマーとしては例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、テープチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)

アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペニタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペニチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート等の单官能化合物、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビラリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート等の多官能化合物が挙げられる。

【0034】また、本発明の組成物には、その他の添加剤として、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、ベンタジエン誘導体、SBS(スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体)、SBSの水添物、SIS(スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体)、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等を配合することができる。

【0035】さらに上記以外の各種の塗料用添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、シランカップリング剤、消泡剤、レベリング剤、帶電防止剤、界面活性剤、保存安定剤、熱重合禁止剤、可塑剤、濡れ性改良剤等を必要に応じて配合することもできる。

【0036】例えば、酸化防止剤としては、Irganox 245、259、565、1010、1035、1076、1081、1098、1222、1330(以上、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)等が挙げられる。

【0037】紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系、トリアジン系の紫外線吸収剤が挙げられ、市販品としては、Tinuvin P、234、320、326、327、328、213、400(以上、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)、Sumisorb 110、130、140、220、250、300、320、340、350、400(以上、住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0038】光安定剤としては、Tinuvin 144、292、622LD(以上、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)サノールLS440、LS770(以上、三共(株)製)、Sumisorb TM-061(住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0039】老化防止剤としてはフェノール系老化防止剤、アリルアミン系老化防止剤、ケトンアミン系系老化防止剤等が挙げられ、それらの市販品としてはAnti gene W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW(以上、住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0040】シランカップリング剤としては、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、アーメルカプトエチルトリエトキシシラン、アーメルカプトプロビルメチルモノメトキシシラン、アーメルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、アーメルカプトプロビルモノエトキシシラン、アーメルカプトプロビルジエトキシシラン、アーメルカプトエチルトリエトキシシラン、β-メルカプトエチルモノエトキシシラン、β-メルカプトエチルトリエトキシシラ

ン、β-メルカプトエチルトリエトキシシラン、アーグリシドキシルプロビルトリメトキシシラン、アーグリシドキシルプロビルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アーメタアクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの市販品としては、サイラエースS310、S311、S320、S321、S330、S510、S520、S530、S610、S620、S710、S810(以上、チッソ(株)製)、SH6020、SZ6023、SZ6030、SH6040、SH6062、SH6076、SZ6083、AY43-062(以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)、KBM403、KBM503、KBM602、KBM603、KBM803、KBE903(以上、信越シリコーン(株)製)等が挙げられる。

【0041】消泡剤としては、フローレンAC-202、AC-300、AC-303、AC-326F、AC-900、AC-1190、AC-2000(以上、共栄社化学(株)製)を例とするSi原子やF原子を含まない有機共重合体、フローレンAC-901、AC-950、AC-1140、AO-3、AO-4OH(以上、共栄社化学製)、FS1265、SH200、SH5500、SC5540、SC5570、F-1、SD5590(以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)等のシリコン系消泡剤、メガファックF-142D、F-144D、F-178K、F-179、F-815(以上、大日本インキ化学工業(株)製)等のフッ素原子含有消泡剤等が挙げられる。

【0042】レベリング剤としては、ポリフローNo.7、No.38、No.50E、S、75、No.75、No.77、No.90、No.95、No.300、No.460、ATF、KL-245(以上、共栄社化学(株)製)等が挙げられる。これら、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分以外の使用量は、本発明の組成物の目的を阻害しない範囲で必要に応じて決めることができるが、好ましくは、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分の合計を100重量部としたとき30重量部以下、特に好ましくは20重量部以下である。

【0043】本発明の組成物は、樹脂基板上の情報記録用凸凹状ピット上に設けられた金属反射膜からなる記録媒体、樹脂基板上に設けられた光磁気記録媒体、樹脂基板上に設けられた相変化記録媒体、等の記録媒体の上に例えばスピンドルコート法などにより塗布された後、紫外線ないし可視光線を照射して硬化されるたり、あるいは前記記録媒体と型の間に充填した後に記録媒体あるいは型を通して紫外線ないし可視光線を照射して硬化させる。型を通して紫外線ないし可視光線を照射して硬化させる場合に用いる型は紫外線や可視光線を透過する材質が用

いられる。また、本発明の組成物を塗布する場合、その厚さは通常50～200μmとするのが好ましい。

【0044】本発明の組成物の粘度は、好ましくは10～10000mPa・s、さらに好ましくは20～5000mPa・s、特に好ましくは100～2000mPa・sである。

【0045】また、本発明の組成物に光照射して得られる硬化物の鉛筆硬度は通常、B以上の硬度であり、HB以上の硬度が好ましい。Bよりも硬度が低いと硬化物表面が容易に傷つきディスクに記録された情報を正しく読み出せなくなる恐れがある。また、本発明の組成物の光硬化物は硬化前の状態で透明であることが好ましく、白濁したものは硬化物も透明性が劣る。例えば厚さ200μmの硬化物の400～700nmの範囲のある波長において光透過率が90%以上になる波長があることが望ましい。光透過率が90%未満であるとディスクに記録された情報を読みとるためのレーザー光が硬化物層で弱められるため読みとりや記録に障害を生じる場合がある。したがって、本発明の組成物を配合する場合には硬化物の光透過率が上記範囲を満足するように、特にレーザー光の波長において高い透過率を有するように各成分を配合することが望ましい。

【0046】本発明の組成物は、通常の光硬化型樹脂組成物の場合と同様に紫外線、可視光線、電子線などの照射により硬化させることができる。例えば、本発明の組成物を厚みが $100\mu\text{m}$ になるよう基板上に塗布して、メタルハライドランプで $50\sim2000\text{mJ/cm}^2$ 照射することで容易に硬化する。

【0047】本発明の組成物はポリカーボネート(PC)やポリメタクリル酸メチル(PMMA)等のプラスチック、アルミニウム、に良好な接着力を示し光ディスク用光透過性の光硬化性樹脂として好適である。

【0048】また、得られる硬化物のガラス転移温度が通常、40～160℃、好ましくは60～150℃、さらに好ましくは70℃～130℃になるように各成分が配合される。ガラス転移温度が低すぎると、夏場や日当たりの良い閉め切った室内等で高温になった場合硬化物が変形したり、読み出し光が照射した部分が局部的に温度上昇して変形したり色調が変化する等してディスクが劣化する場合がある。逆に硬化物がガラス転移温度が高すぎると基材との間に十分な接着力が得られなかったり、ディスクを落下したり曲げたりすると硬化物が割れる場合がある。

【0049】なお、ここでいうガラス転移温度は動的粘弾性測定装置により振動周波数10Hzで測定した損失正接(tan δ)の極大値を示す温度で定義される。

【0050】本発明組成物に光を照射して得られる硬化物は、透過度が高く、基材との密着性も良好であるため、情報記録ディスクの光透過保護膜として有用である。かかる情報記録ディスクとしては、超高密度記録デ

ィスク、デジタルバーサタイルディスク（DVD）、あるいはコンパクトディスク（CD）等が挙げられる。

【0051】以上詳述した本発明の組成物の好ましい態様を以下に記する。

1. (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分の合計の重量を100重量部として、(A) 成分が10～45重量部、(B) 成分が10～80重量部、(C) 成分が5～49.5重量部、(D) 成分が0.5～15重量部含まれ、(A) 成分と(B) 成分の和が50～90重量部である組成物。
 2. 25°Cでの粘度が100～2000 mPa·s である組成物。
 3. 組成物に紫外線を照射して得られる硬化物の鉛筆硬度がB以上である組成物。
 4. 組成物に紫外線を照射して得られる硬化物のガラス転移温度が80～130°Cである組成物。
 5. 一般式(1)、(2)において、nが1～3であり、aおよびbが1または2であり、R¹ およびR¹¹が水素原子であり、R² およびR¹²が炭素数1～3のアルキレン基、好ましくはC(CH₃)₂ またはCH₂ であり、R³～R¹⁰ およびR¹⁵～R²²が水素原子であり、R¹³ およびR¹⁴がCH₂CH₂ またはCH₂CH(C₂H₅)₂ である請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。
 6. (C) 成分がアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムの中から選ばれる1種以上の成分である請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

[0052]

【実施例】以下に本発明に関して実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。

实施例 1

攪拌機、温度計を備えた1リットルのセパラブルフラスコにVR77(昭和高分子(株)製)300g、ビスコート700(大阪有機化学工業(株)製)400g、アクリロイルモルホリン(興人(株)製)240g、IRGACURE184(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)40g、IRGACURE369(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)20gを仕込み、50℃で1時間攪拌、溶解させ、樹脂組成物を得た。

実施例2～4、および比較例1～7もまた、実施例1と同様な手法を用いて、表1または表2に示す各成分を混合、溶解させて、樹脂組成物を調製した。

【0053】表1、表2における各成分は以下の通りである。

(A) 成分

A 1 VR 77 (昭和高分子(株)製、ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物、理論分子量510)
一般式(1)においてR¹が水素原子、R²がC(CH₃)₃である。

3) $R^3 \sim R^{11}$ が水素原子、n が約 1.05 である。

A-ジエボキシアクリル酸付加物、理論分子量1950)

一般式(1)においてR¹が水素原子、R²がC(CH₃)₂、R³～R¹⁰が水素原子、nが約5、59である。

【0054】(B)成分

B1 ビスコート700(大阪有機化学工業(株)製、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート)

一般式(2)においてR¹¹が水素原子、R¹²がC(CH₃)₂、R¹⁵～R²²が水素原子、R¹³およびR¹⁴がCH₂CH₂、a、bが2である。

B2 SR-349(サートマー社製、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート)

一般式(2)においてR¹¹が水素原子、R¹²がC(CH₃)₂、R¹⁵～R²²が水素原子、R¹³およびR¹⁴がCH₂CH₂、a、bが1である。

【0055】(C)成分

C1 アクリロイルモルホリン

C2 N-ビニルピロリドン

C3 N,N-ジメチルアクリルアミド

C4 アロニックス M315(東亞合成(株)製、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート)

【0056】(D)成分

D1 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャルティケミカルズ(株)製、IRUGACURE184)

D2 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン(チバスペシャルティケミカルズ(株)製、IRGACURE369)

D3 オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン](LAMBERTI社製、ESACUREKIP150)

【0057】(E)成分

E1 トリメチロールプロパントリアクリレート

E2 エトキシエトキシエチルアクリレート

E3 ラウリルアクリレート

【0058】比較合成例1

ウレタンアクリレートA(E4とする)の合成

攪拌機、温度計を備えた1リットルのセバラブルフラスコに、イソホロンジイソシアネート209g、3.5ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを0.2g、ジラウリル酸ジ-*n*-ブチルズ0.8gを仕込み攪拌し、乾燥空気雰囲気下、冷水浴で10℃に冷却した後、内容物が10～35℃に保たれるよう2-ヒドロキシエチルアクリレート109gを1時間かけて少量づつ添加し反応させた。その後、水酸基価109.7mgKOH/gのポリテトラメチレングリコール(商品名:PTM-G1000、三菱化学(株)製)480g添加し、50

～70℃で4時間反応させた。その後、反応生成物を取り出し、数平均分子量1680のウレタンアクリレートA(E4とする)を得た。これを比較例6に使用した。

【0059】次に上記のようにして調製された各実施例および各比較例の組成物について、組成物の外観、組成物の粘度、組成物の硬化物の鉛筆硬度とガラス転移温度、硬化物の透明性、ポリカーボネート製ディスク基材との接着性を以下のようにして評価した。

【0060】①外観

組成物を無色透明ガラス製試験管に入れて目視で観察した。

②粘度

(株) 東京計器製、B形粘度計を用いて25℃における粘度を測定した。

③鉛筆硬度

アプリケーターべーを用いて平坦なガラス板上に組成物を塗布し、メタルハライドランプを光源とするアイグラフィックス(株)製コンベア式紫外線照射装置を用いて光量1J/cm²の紫外線を照射して膜厚0.2mmの硬化物を得た。該硬化物の表面硬度を温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下でJIS K 5400に準拠して測定した。

④ガラス転移温度

③と同様の操作で作製した硬化物をガラス板から剥がして得た硬化フィルムを(株)オリエンテック製強制共振振動型動的粘弹性測定装置を用いて測定した。振動周波数を10Hzとしたときの損失正接(tan δ)が極大となる温度をガラス転移温度(Tg)とした。

⑤レーザー光の透過性

④と同様の方法で得た硬化フィルムに波長515nmの青緑色半導体レーザーを照射し、透過率を測定した。レーザーの透過率が90%以上の場合を信号の再生、記録に問題なしと判断し、○で表し、透過率が90%未満の場合を信号の再生、記録に問題あると判断し、×で表した。

⑥基材との接着性

ポリカーボネート製ディスク基材上にアプリケーターべー#22を用いて組成物を塗布した後、JIS K 5400のXカットテープ法に準じて評価した。硬化物がディスク基材から剥がれない場合を○、剥がれがある場合を×とした。

⑦ディスクの変形

ポリカーボネート製ディスク基板(厚さ1:2mm、直径120mm)上にスピンドルにて組成物を塗布し、メタルハライドランプを光源とするアイグラフィックス(株)製コンベア式紫外線照射装置を用いて光量1J/cm²の紫外線を照射して、膜厚0.1mmの硬化物を得た。硬化物が塗布されたディスク基板を水平面に置き、ディスクの反り具合を観察した。ディスク全面が水平面に完全に接触している状態を変形なしと判断し、○で表

記した。ディスク外周部が反り上がり、水平面に接触しない状態を変形ありと判断し、×で表記した。
 【0061】上記の評価を行った結果を表1および表2に示す。

【0062】

【表1】

成 分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
A1	30	30		30	40
A2			25		
B1	40		40	34	
B2		40			20
C1	24				32
C2		24		15	
C3			27		
C4				15	
D1	4		8	6	6
D2	2				
D3		6			
組成物外観	透明	透明	透明	透明	透明
粘度 (mPa·s)	1570	440	880	1100	1420
鉛筆硬度	HB	HB	HB	H	H
Tg (°C)	93	106	85	115	104
基材密着性	○	○	○	○	○
レーザー光の透過性	○	○	○	○	○
ディスクの変形	○	○	○	○	○

【0063】

【表2】

成 分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
A1		70	25	30	40		70
A2							
B1	70		40	40		40	5
B2					20		
C1	24	24				24	19
C2							
C3							
C4							
D1		4	6	8	6	4	4
D2		2	2			2	2
D3	6						
E1			27				
E2				22			
E3					32		
E4						30	
組成物外観	透明	透明	透明	透明	白濁	透明	透明
粘度 (mPa·s)	320	20000	400	220	320	460	22000
鉛筆硬度	HB	HB	H	3B	3B	3B	HB
Tg (°C)	91	103	83	37	46	91	98
基材密着性	×	×	×	×	×	○	
レーザー光の 透過性	○	○	○	○	×	○	○
ディスクの変形	○	×	×	○	○	○	×

【0064】本発明の(A)、(B)、(C)、(D)各成分からなる実施例の組成物は、25°Cでの粘度が100~2000mPa·sであり、また組成物紫外線を照射して得られる硬化物のガラス転移温度が90~120°C、該硬化物の鉛筆硬度がHB~Hであり、いずれもポリカーボネート製ディスク基板との接着性が良好で情報記録ディスク用に用いられる透明な光硬化性樹脂として一定の基準を満たすものであった。しかし、比較例1では(A)成分が含まれておらず基材との接着性が不良であった。比較例2では(メタ)アクリレートとして

(A)成分だけであり(B)成分を配合していないものであるが、組成物の粘度が高いためスピンドル法によりディスク基材に塗布すると膜厚100μm程度にすることはできなかった。また、基材との接着性も不良であり、ディスクに変性も生じた。比較例3では(C)成分の代わりにトリメチロールプロパントリアクリレートを配合したものであるが、基材との接着性が不良であり、ディスクの変形も生じた。比較例4では(C)成分の代わりにエトキシエトキシエチルアクリレートを配合したものであるが、基材との接着性が不良で鉛筆硬度も3B

であり不合格であった。比較例5は(C)成分の代わりにラウリルアクリレートを配合したものであるが、成分間の相溶性が悪く組成物が白濁しておりレーザー光の透過性に問題を生じた。また基材との接着性も不良であった。比較例6では(A)成分の代わりにウレタンアクリレートAが含まれており、基材との接着性は良好であったが鉛筆硬度も3Bであり不合格であった。比較例7では全ての成分を満たしているものの、配合比が規定外のものであるが、ディスクでの変形が大きく、かつ基材との接着性も不良であった。

【0065】

【発明の効果】本発明の光硬化型樹脂組成物は特定の組成物からなり光ディスク上に塗布するのに適した粘度を有するとともに、該組成物の硬化物は透明で読み出しあるいは記録のためのレーザー光をよく透過する。また、硬度が高いため傷つきにくく光ディスクに用いられる基板に対する接着性が良好であることを特徴とする。本発明の光硬化性組成物を用いることで変形の少ない情報記録ディスクを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高瀬 英明

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J011 AC04 BA03 PA65 PA66 PA76
PA79 PA86 PA88 PA95 PA96
PA98 PA99 QA06 QA07 QA08
QA18 QA26 QA38 QA39 QB16
QB20 SA04 SA06 SA22 SA25
SA26 SA27 SA34 SA54 SA61
SA62 SA63 SA64 SA72 SA75
SA78 SA82 SA83 SA84 UA01
VA01 WA02 WA10
4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC09
AE02 AE05 AE06 BA13 BA14
BA15 BA24 CA02 CA06 CA07
CA08 CA10 CB10 CC04 CC05
CD05 CD08
4J038 FA011 FA012 KA04 PA17
PB11
4J100 AL08R AL31R AL66P AL66Q
AM17R AM19R AM21R AN04R
AQ06R AQ08R BA02P BA02Q
BA02R BA03P BA08Q BA08R
BA11R BA13R BA29R BA31R
BA51P BA51Q BA58P BA58Q
BC04P BC04Q BC43P BC43Q
BC45P BC45Q BC48P BC48Q
BC75R BC79R CA05 FA03
JA36
5D029 LA04 LC04 LC13 LC18